



Universidad Carlos III de Madrid

Escuela Politécnica superior

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería
Química

Grado en Ingeniería Eléctrica
Trabajo Fin de Grado

**TRATAMIENTO TERCIARIO DE
AGUAS MEDIANTE ESPONJAS DE
GRAFENO**

Tutor: Dr. Javier Pozuelo de Diego

Autor: Guillermo Pérez Zumel

Fecha: 19/2/2015

Agradecimientos

A todos aquellos que me han ayudado de una manera u otra a llegar donde estoy. En especial a mi familia por darme la oportunidad de poder estudiar en la universidad y aguantarme y apoyarme en épocas donde no las tenía todas conmigo.

Gracias a Esther, por ayudarme a ser responsable y aguantarnos épocas de exámenes.

Gracias a Joseto, Charly, Jacobo, Tena, Yela, Revi ... Seguro que a alguien me dejo porque la lista de compañeros de la universidad es muy larga, que se dé por aludido también. Sin vosotros esto no hubiese sido posible.

Gracias a mis amigos del instituto, por esas largas tardes de estudio en la biblioteca.

“Si se cree y se trabaja, se puede” – Diego Pablo Simeone

Tabla de contenidos

Agradecimientos	2
1. Resumen	7
2. Objetivos	8
2.1 Objetivos principales	8
2.2 Objetivos secundarios	8
3. Introducción	9
3.1 Grafeno.....	9
3.1.1 Definición	9
3.1.2 Origen	10
3.2 Síntesis de grafeno	11
3.2.1 Exfoliación mecánica	12
3.2.2 Chemical Vapor Deposition (CVD).....	12
3.2.3 Exfoliación química	13
3.2.4 Método Hummers.....	13
3.2.4 Crecimiento epitaxial	14
3.3 Caracterización del grafeno	14
3.4 Propiedades del grafeno	15
3.4.1 Propiedades mecánicas:	15
3.4.2 Propiedades térmicas:	15
3.4.3 Propiedades eléctricas:	15
3.4.4 Otras propiedades	16
3.5 Aplicaciones del grafeno	17
3.5.1 Electrónica avanzada.....	17
3.5.2 Pantallas táctiles flexibles.....	18
3.5.3 Generación y almacenamiento de energía	19
3.5.4 Otras aplicaciones.....	22
3.6 Tratamiento de aguas residuales	23
3.6.1 Uso del grafeno en el tratamiento de aguas	24
3.7 Ligantes del grafeno	25
3.7.1 Quitosano	26
3.7.2 Glutaraldehído.....	26
3.8 Colorantes	28

3.8.1	<i>Azul de bromofenol</i>	28
3.8.2	<i>Rojo de cresol</i>	29
3.8.3	<i>Naranja de xilenol y violeta de pirocatecol</i>	29
5.	Método experimental	31
5.1	Procedimiento experimental.....	31
5.1.1	<i>Materiales de partida</i>	31
5.1.2	<i>Pre-oxidación del grafito</i>	32
5.1.3	<i>Oxidación del grafito</i>	32
5.1.4	<i>Limpieza de la mezcla</i>	32
5.1.5	<i>Secado de la muestra</i>	34
5.1.6	<i>Dispersión del grafeno</i>	34
5.1.7	<i>Infiltración del glutaraldehído</i>	35
5.1.8	<i>Preparación del agua con colorante</i>	37
5.2	Caracterización de las muestras.....	37
5.2.1	<i>Microscopía electrónica (SEM)</i>	37
6.	Resultados	39
6.1	Resultados de los ensayos.....	39
6.1.1	<i>Introducción de las esponjas</i>	39
6.1.4	<i>Microscopía SEM</i>	44
6.2	Comparativa de resultados	50
6.2.1	<i>Dispersión v.s. adsorción de la esponja</i>	50
7.	Conclusiones	54
8.	Trabajos futuros	55
9.	Referencias	56

Índice de figuras

<i>Figura 1: Algunas estructuras alotrópicas del carbono</i>	3
<i>Figura 2: Andre Geim (izquierda) y Konstantin Novoselov (derecha), premios Nobel en 2008, “por descubrir y aislar libremente una capa atómica de carbono (grafeno) y descubrir sus notables propiedades eléctricas”.</i>	4
<i>Figura 3: Red de grafeno de un átomo de espesor formada por átomos de carbono en configuración hexagonal.</i>	5
<i>Figura 4: Equipo de CVD.</i>	6
<i>Figura 5: Estructura de una lámina monocapa de óxido de grafeno.</i>	7
<i>Figura 6: Esquema de transistores de grafeno.</i>	11
<i>Figura 7: Ejemplos de dispositivos desarrollados a partir del grafeno.</i>	12
<i>Figura 8: Fotografía de una lámina de grafeno multicapa.</i>	13
<i>Figura 9: Futuros paneles solares de grafeno.</i>	14
<i>Figura 10: Representación de fuerzas en un sólido.</i>	18
<i>Figura 11: Cadena de quitosanos.</i>	19
<i>Figura 12: Fórmula química del glutaraldehído.</i>	19
<i>Figura 13: Estructura de azul de bromofenol.</i>	20
<i>Figura 14: Estructura de rojo de cresol.</i>	21
<i>Figura 15: Estructura química de la violeta de pirocatecol</i>	22
<i>Figura 16: Estructura química de naranja de xilenol.</i>	22
<i>Figura 17: Cinta indicadora de pH con sus respectivos colores para los diferentes índices.</i>	24
<i>Figura 18: Disposición de los viales para su infiltración.</i>	26
<i>Figura 19: Microscopio Phillips XL30.</i>	27
<i>Figura 20: Seguimiento del experimento las primeras 72 horas con la esponja con 2% de grafeno, viales de izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Día cero, viales con esponjas con 1% de grafeno (izquierda, arriba). Después de 24 horas, viales con esponjas con 1% de grafeno (derecha, arriba). Después de 48 horas, viales con esponjas con 1% de grafeno (izquierda, abajo). Después de 72 horas, viales con esponjas con 1% de grafeno (derecha, abajo).</i>	29

<i>Figura 21: Viales con esponjas con 1% de grafeno al cabo de 7 días de reposo. De izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol.</i>	30
<i>Figura 22: Seguimiento del experimento las primeras 72 horas con la esponja con 2% de grafeno, viales de izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Día cero, viales con esponjas con 2% de grafeno (izquierda, arriba). Después de 24 horas, viales con esponjas con 2% de grafeno (derecha, arriba). Después de 48 horas, viales con esponjas con 2% de grafeno (izquierda, abajo). Después de 72 horas, viales con esponjas con 2% de grafeno (derecha, abajo).</i>	31
<i>Figura 23: Viales con esponjas con 2% de grafeno al cabo de 7 días de reposo. De izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol.</i>	32
<i>Figura 24: Superficie de la esponja de grafeno con 150 aumentos.</i>	33
<i>Figura 25: Superficie de la esponja de grafeno con 250 aumentos.</i>	34
<i>Figura 26: Superficie de la esponja de grafeno con 1000 aumentos.</i>	35
<i>Figura 27: Superficie de la esponja de grafeno con 150 aumentos.</i>	36
<i>Figura 28: Superficie de la esponja de grafeno con 250 aumentos.</i>	37
<i>Figura 29: Superficie de la esponja de grafeno con 1000 aumentos.</i>	38
<i>Figura 30: Comparativa de viales transcurridas 24 horas, de izquierda a derecha, viales con: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Esponjas con 1% de grafeno (arriba), 2% de grafeno (abajo).</i>	39
<i>Figura 31: Comparativa de viales transcurridas 48 horas, de izquierda a derecha, viales con: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Esponjas con 1% de grafeno (arriba), 2% de grafeno (abajo).</i>	40
<i>Figura 32: Comparativa de viales transcurridas 72 horas, de izquierda a derecha, viales con: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Esponjas con 1% de grafeno (arriba), 2% de grafeno (abajo).</i>	41
<i>Figura 33: Todos los viales empleados en la fase experimental. Los cuatro de la izquierda son los viales con azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol, éstos viales contienen espònjas de grafeno disperso al 1%. Los cuatro de la derecha son los viales con azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol, éstos viales contienen espònjas de grafeno disperso al 2%.</i>	42

1. Resumen

En los últimos años, el grafeno ha sido objeto de numerosos estudios; la mayoría de ellos relacionados con la electrónica y electricidad, debido principalmente a su buena conductividad eléctrica.

En este proyecto se ha dado un enfoque diferente al uso del grafeno, se ha estudiado la capacidad de absorción de unas esponjas creadas a partir de este material. Para poder valorar la absorción de estas esponjas se han utilizado colorantes alimenticios, disueltos en agua, usados por la industria.

La preparación del grafeno, a partir de un material barato y fácil de conseguir como es el grafito, ha sido por un método “verde” y respetuoso con el medio ambiente: el método de Hummers. Este método resulta seguro, rápido y eficiente a la hora de conseguir grafeno, se ha podido llevar a cabo en su totalidad en el laboratorio de la universidad.

Una vez conseguido el grafeno, las esponjas se han creado por medio de la dispersión de este material. En un principio, una dispersión de únicamente grafeno resultó ser mecánicamente inestable; para lograr ésta estabilidad, se emplearon dos ligantes: el quitosano y el glutaraldehído.

Ya creada la esponja mecánicamente estable, para poder valorar cómo afecta la cantidad empleada de grafeno en la capacidad de absorción de la esponja, se crearon dos esponjas con diferentes cantidades de grafeno. Así, con un seguimiento fotográfico de ambas muestras, se pueden sacar conclusiones.

Ambas esponjas eliminaron eficazmente el colorante alimenticio del agua. Y la velocidad de absorción dependía efectivamente de la cantidad de grafeno empleado para crearlas: a más grafeno, más rápido absorbe.

Esta esponja podría tener numerosos usos; uno de ellos podría darse en plantas de tratamiento de aguas residuales, donde en muchos procesos de limpieza se requiere un estancamiento del agua en un tanque durante un periodo relativamente largo de tiempo; nuestra esponja podría ser introducida en el tanque para absorber el contaminante del agua, sin afectar al proceso principal que se lleva a cabo en el tanque. Otro uso de esta esponja podría darse en acumuladores de agua caliente sanitaria de los hogares, como último trato al agua antes del consumo; y así asegurar unas mejores condiciones del consumo del agua cambiando la esponja cada vez que se requiera.

2. Objetivos

2.1 Objetivos principales

- Creación de un método para la eliminación de contaminantes en aguas residuales, mediante el uso de un material como es el grafeno.
- Generar un material para eliminar colorantes alimenticios industriales, por un método respetuoso con el medio ambiente, que pueda utilizarse en un proceso continuo.
- Creación de una esponja con grafeno, para que al sumergir dicha esponja en agua residual, sea capaz de atrapar colorantes alimenticios en su interior.

2.2 Objetivos secundarios

- Creación de grafeno por un método competente, fiable y rápido como es el de Hummers.
- Conseguir una buena compactación de las láminas de grafeno en la esponja, para que pueda ser capaz de soportar sumergida en agua largos periodos.
- Caracterización morfológica de las muestras mediante microscopía de barrido (SEM).

3. Introducción

3.1 Grafeno

3.1.1 Definición

El grafeno es un alótropo del carbono; es decir, es una de las tantas estructuras químicas (diamante, grafito, fullereno-60, fullereno-70, nanotubos...) que puede adoptar el carbono.

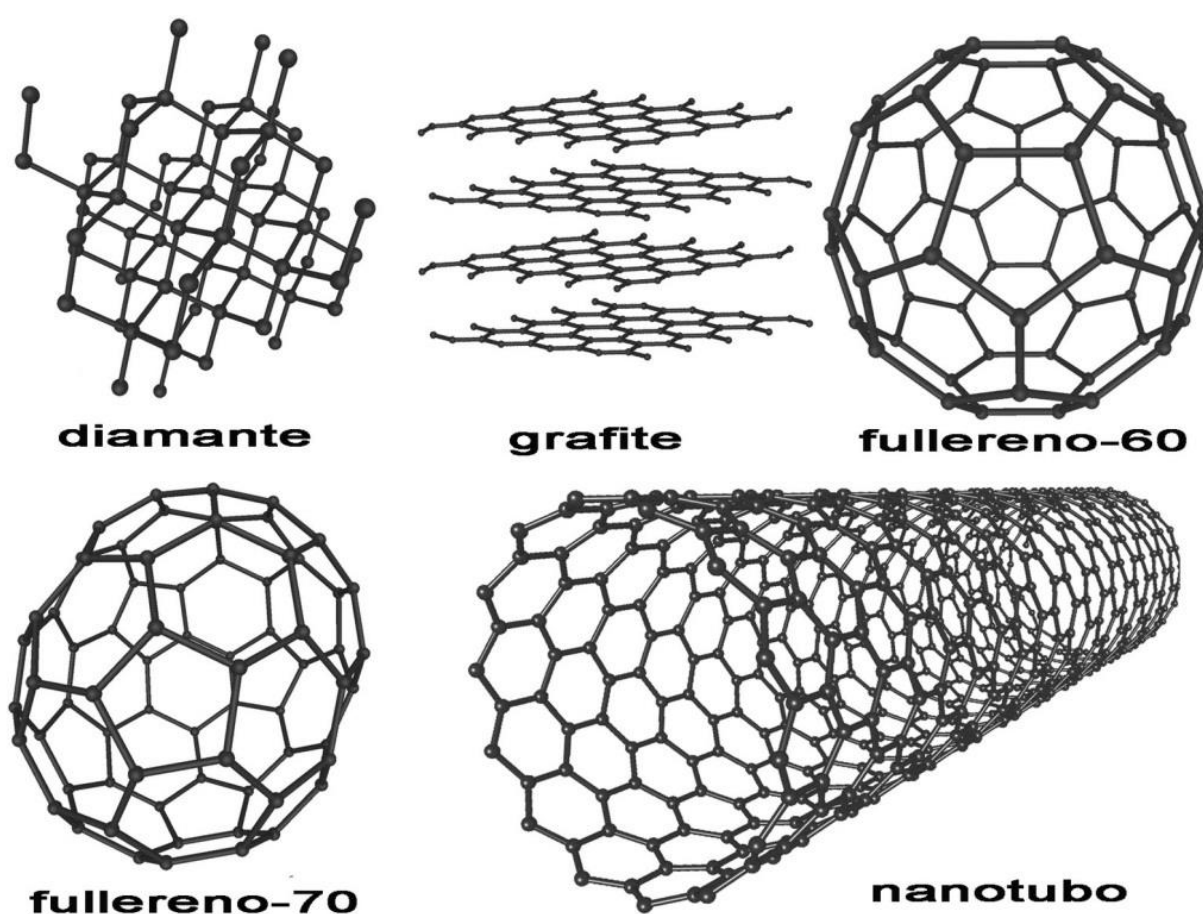


Figura 1: Algunas estructuras alotrópicas del carbono.

Esta forma alotrópica en particular, es una lámina bidimensional de estructura hexagonal muy parecida a los paneles que forman las abejas, con átomos de carbono de valencia 4 dispuestos en sus esquinas unidos por enlaces covalentes sp^2 , lo que otorga a el grafeno unas altas prestaciones electrónicas, mecánicas y químicas.

Debido a las altas prestaciones ya citadas y al tratarse de un material barato, ya que procede del grafito, está acaparando muchas investigaciones en el campo de la electrónica (cables de alta velocidad, súper baterías, pantallas táctiles sensibles...).

3.1.2 Origen

Este material ya se conocía a principio del siglo XX pero fue en el año 2004, y por casualidad, en la Universidad de Manchester, cuando fue aislado por primera vez ¹ (supuso el premio Nobel a sus descubridores Andre Geim y Konstantin Novoselov, Figura 2); hasta entonces había sido un material ignorado ya que se pensaba que era inestable termodinámicamente al tratarse de estructuras de cristal en 2D.

La manera de aislarlo accidentalmente fue fijar una cinta adhesiva en una estructura de grafito y despegar la cinta. Se trata de un método muy rudimentario, ya que no se puede saber con certeza que estamos extrayendo una sola lámina.

Se han ido desarrollando diferentes métodos para la obtención de grafeno. En este proyecto en particular se realizará mediante el método de Hummers modificado.



Figura 2. Andre Geim (izquierda) y Konstantin Novoselov (derecha), premios Nobel en 2008, “por descubrir y aislar libremente una capa atómica de carbono (grafeno) y descubrir sus notables propiedades eléctricas”.

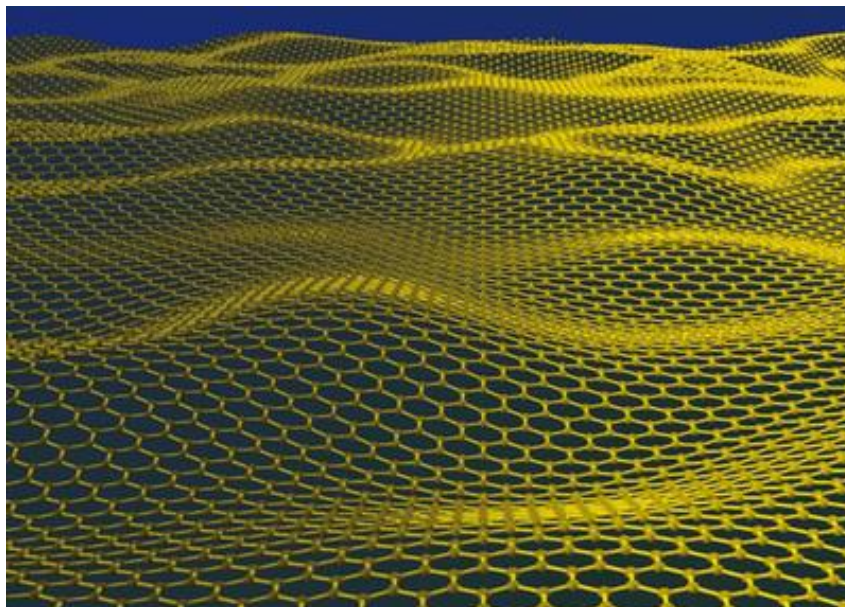


Figura 3. Red de grafeno de un átomo de espesor formada por átomos de carbono en configuración hexagonal.

3.2 Síntesis de grafeno

Este material ha suscitado mucho interés en la actualidad por su amplia gama de aplicaciones; sin embargo, tiene la contrariedad de que no se ha logrado fabricar en grandes cantidades como para poder usarse de forma industrial.

Los diferentes métodos para su obtención pueden agruparse en dos: TOP-DOWN (se parte de un material de espesor micrométrico como el grafito para obtener un grafeno de espesor nanométrico) y BOTTOM-UP² (el grafeno obtenido tiene su origen en átomos de carbono generados mediante descomposición de moléculas orgánicas).

3.2.1 Exfoliación mecánica

Este método pertenece al grupo de las técnicas TOP-DOWN. Es tan sencillo y barato como pasar una cinta adhesiva por el grafito varias veces; de este modo tras varias rondas se elimina el grafito y se obtienen capas de grafeno de espesores muy pequeños. Aunque es un método sencillo y barato, resulta muy lento porque hay que realizar varias rondas.

3.2.2 Chemical Vapor Deposition (CVD)

Este método pertenece al grupo de las técnicas BOTTOM-UP. Se coloca un metal catalítico en una cámara y se calienta juntándolo con un gas de un hidrocarburo, posteriormente se descompone el gas dejando libres los átomos de carbono que se adhieren a las partículas catalíticas del material ³.

El grafeno obtenido es de muy buena calidad estructural pero para su uso en electrónica se tiene que sustituir el sustrato metálico por un aislante. Es un método muy caro.



Figura 4. Equipo de CVD.

3.2.3 Exfoliación química

Este método pertenece al grupo de las técnicas TOP-DOWN. Trata de usar otros compuestos químicos para que éstos intercalen en las láminas de grafito favoreciendo su separación y generando láminas de grafeno ². Se producen láminas de grafeno de buena calidad, pero de pequeño tamaño y en pequeñas cantidades.

3.2.4 Método Hummers

Este método pertenece al grupo de las técnicas BOTTOM-UP. Se realiza una fuerte oxidación del grafito formando láminas que tienden a posicionarse en las zonas limítrofes del plano, haciendo que las fuerzas interplanares sean más débiles, favoreciendo la separación de las diferentes láminas aplicando ultrasonidos ⁴.

La desventaja de este proceso es que después de lo ya explicado hay que reducir el óxido de grafeno para la obtención de grafeno. El motivo de esto es porque pierde parte de su conductividad en el proceso ya que se producen defectos en la estructura (principalmente en las vacantes del carbono).

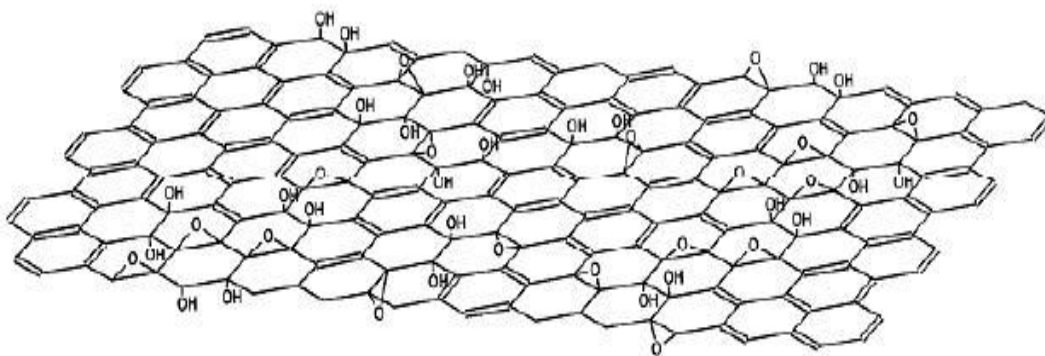


Figura 5. Estructura de una lámina monocapa de óxido de grafeno.

3.2.4 Crecimiento epitaxial

Este método pertenece al grupo de las técnicas BOTTOM-UP. Se calientan los sólidos de carburo de silicio para originar una grafitización de parte de la lámina superior ⁵.

El grafeno obtenido es de buena calidad estructural; pero este método tiene la desventaja de la dificultad tanto de recrear las condiciones en las que se debe hacer, como de controlar el número de láminas.

3.3 Caracterización del grafeno

Tras la síntesis del grafeno es necesario caracterizar las muestras obtenidas; esto se hace para saber su grado de pureza, ordenamiento atómico, etc. A continuación se describirán varias técnicas de caracterización, se usarán unas u otras dependiendo de la información que se quiera obtener de la muestra:

- **Espectroscopia Raman:** este análisis se hace para saber más detalladamente el espesor del grafeno. Consiste en lanzar hacia la muestra un haz de fotones para medir la diferencia entre los fotones que han incidido y los dispersados, se obtendrán así datos sobre la estructura del grafeno.
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM):** consiste en un barrido con un haz de electrones sobre el área de interés de la muestra, en una pantalla aparecerá la información en función de los detectores disponibles ⁶. Este tipo de caracterización nos dará información acerca de la superficie de la muestra.
- **Microscopía de fuerzas atómicas (AFM):** con una palanca flexible con una punta afilada en su extremo se recorre la superficie de la muestra gracias a un escáner. El barrido entre la punta y la muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera de la palanca que se recoge en un fotodiodo.

3.4 Propiedades del grafeno

Todas las propiedades excepcionales del grafeno se deben a su estructura bidimensional y por tener sus átomos fuertemente unidos en una superficie uniforme.

3.4.1 Propiedades mecánicas:

Al estar formado el grafeno por monocapas sin defectos estructurales, esto le dota de una resistencia superior a la de otros materiales. Numerosos experimentos realizados con un microscopio de fuerza atómica para comprobar su propiedades mecánicas, han dado como resultado que tiene una resistencia a la rotura mucho mayor que la de los aceros (unas 200 veces mayor), teniendo una mayor flexibilidad (puede estirarse un 20% de su tamaño normal sin perder la forma inicial). Estos estudios también concluyeron que su módulo de Young es más del doble que la del acero, pero menor que la del diamante. Esto hace que el grafeno pueda soportar grandes presiones sin sufrir grandes deformaciones ⁷.

3.4.2 Propiedades térmicas:

Tiene una gran conductividad térmica, superior a la de los nanotubos de carbono. Estudios han concretado valores que rondan los 5000 W / m· K o incluso superiores ⁷.

3.4.3 Propiedades eléctricas:

Los transportadores de carga del grafeno tienen una alta movilidad, lo que le otorga una gran conductividad eléctrica que ronda unos 31 ohmios por metro cuadrado; al ser un material bidimensional lo mejor es dar su valor de resistencia laminar ⁷.

3.4.4 Otras propiedades

- Puede reaccionar con otras sustancias para formar compuestos con propiedades diferentes ⁷.
- Es un material impermeable a otros elementos, pero no al agua, esto es debido a que está formado por moléculas apolares; es decir, estas moléculas están formadas por una unión entre átomos que poseen igual electronegatividad. Gracias a esto tiene una gran transparencia dejando pasar el 97,7 % de la luz ⁷.
- Investigaciones recientes han concluido que colocar una capa de grafeno sobre un material puede evitar su corrosión ⁷.
- Es muy ligero, ya que se trata de un material bi-dimensional; su densidad es de 0,77 mg/m² ⁷.
- Soporta la radiación ionizante; es decir, no se le pueden extraer sus electrones ligados a los átomos ⁷.

3.5 Aplicaciones del grafeno

A continuación se describirán distintas aplicaciones actuales y futuras del grafeno.

3.5.1 Electrónica avanzada

Debido a su alta conductividad eléctrica, se está estudiando el construir procesadores con transistores de grafeno. El motivo de esto viene dado porque dichos transistores serían más pequeños que los actuales, acortando la distancia que deben de recorrer los electrones que pasan por ellos. Hoy en día estos transistores están fabricados de silicio, y el grafeno otorga una movilidad hasta 200 veces mayor que este material.

Un estudio en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) liderado por el español Tomás Palacios ha sido uno de los primeros en el desarrollo de circuitos y dispositivos electrónicos del grafeno ⁸.

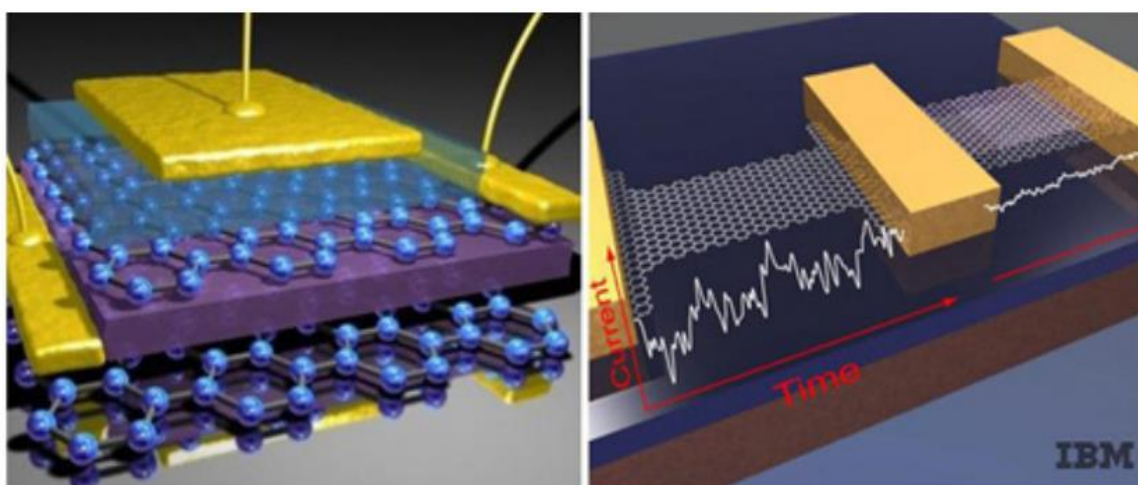


Figura 6. Esquema de transistores de grafeno.

3.5.2 Pantallas táctiles flexibles

Gracias a las características ya descritas de transparencia y buena conductividad, este material se podría emplear para la fabricación de pantallas táctiles flexibles para aparatos electrónicos.

Algunos centros de investigación y ciertas empresas ya han empezado a desarrollar prototipos de estas pantallas táctiles ⁹:

- La Universidad de Groningen (Países Bajos) creó una pantalla táctil de 10 metros.
- Samsung presentó en 2011 prototipos de estas pantallas pero a un coste muy elevado.
- En la Universidad de Rice desarrollan nuevas pantallas OLEDs que prometen ser irrompibles.



Figura 7. Ejemplos de dispositivos desarrollados a partir del grafeno.

En este tipo de dispositivos se combinará estas características con su alta sensibilidad a la luz y se crearán innovadores productos de fotodetección ⁹.

3.5.3 Generación y almacenamiento de energía

3.5.3.1 Supercondensadores

Un problema que sufren las baterías de los coches es que al agotarse por completo se estropean, así como que es necesario sobredimensionarlas por su pérdida de capacidad de almacenamiento a lo largo del tiempo. Por estos motivos, la idea de sustituirlos por supercondensadores, cada vez es más real ⁹.

Un condensador no necesita reacciones químicas para cargarse, además del número de ciclos de carga ilimitado. El único problema que existe es que el tamaño del condensador para poder sustituir una batería debe ser muy grande.

Fórmula de la capacidad de los condensadores planos es:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (A/d)$$

Dónde “A” es el área de las placas que lo conforman, “d” la distancia, “ ϵ_0 ” la permitividad del vacío ($8,85418781 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$) y “ ϵ_r ” la permitividad relativa del material dieléctrico existente entre las placas.

Como se puede observar el área de las placas que forman el condensador es una variable fundamental, haciendo importante la característica del material utilizado superficie/peso. Esta característica en el grafeno es $2675 \text{ m}^2/\text{g}$, con lo que se puede fabricar unos electrodos de un área considerable para un condensador sin que su peso sea un problema.

Se han diseñado en UCLA unos electrodos supercondensadores, que su almacenamiento de energía es comparable a las baterías usadas en los vehículos híbridos. La capacidad de almacenamiento de una batería de un coche es de $85,6 \text{ Wh/kg}$ a temperatura ambiente y 280 Wh/kg a 80°C ; la del prototipo diseñado es de 40 y 100 Wh/kg . Aún almacenan menos energía, pero tienen la ventaja de resultar más económicos, cargarse en cuestión de segundos o minutos y de ser más pequeños y menos pesados.



Figura 8. Fotografía de una lámina de grafeno multicapa.

3.5.3.2 Baterías

A parte de sustituir a las baterías, se han hecho numerosos estudios en donde se utiliza al grafeno como ánodo de una batería; esto es gracias a su enorme área superficial y su alta conductividad ⁹.

Muchas empresas y grupos de investigadores ya tienen desarrolladas investigaciones con baterías. Es el caso del KAIST (Instituto Avanzado de Ciencia y Tecnología de Corea del Sur) que han utilizado papel de grafeno recubierto de litio como ánodo y como cátodo V_2O_5 (óxido pervanídico) desarrollado sobre una lámina de grafeno, el resultado de este estudio fueron baterías flexibles con mayor densidad energética y muchos más ciclos de carga.

3.5.3.3 Células solares

Con este material se podrían fabricar células solares ligeras, flexibles y baratas. Esta aplicación del grafeno no está muy desarrollada de momento, existe el inconveniente de la transparencia de este material, el cual absorbe sólo un 3% de la energía de la luz⁹.

El descubrimiento más sorprendente en este campo ha sido por un equipo de investigación del MIT (Pablo Jarillo-Herrero), el cual sometieron una lámina de grafeno a la luz de un láser y se descubrió que había dos regiones en el material con diferentes propiedades eléctricas, que provocó una diferencia de temperaturas entre ambas zonas del material. Este comportamiento ya se había observado con temperaturas más bajas o al bombardear el grafeno con un láser de alta potencia. Sin embargo en el grafeno el fenómeno se sucedió a temperatura ambiente y con una luz menos intensa que la luz del sol.

Esto quiere decir que el grafeno responde a un amplio intervalo de longitudes de onda.



Figura 9. Futuros paneles solares de grafeno.

3.5.4 Otras aplicaciones

3.5.4.1 Fabricación de materiales compuestos

Las propiedades del grafeno a escala nanométrica son extraordinarias, pero para su uso es necesario poder integrarlos en estructuras de tres dimensiones de mayor tamaño.

Numerosos estudios han demostrado que añadir grafeno para la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica, da como resultado componentes más resistentes y rígidos que si se añaden nanotubos de carbono, con un peso parecido ⁹.

3.5.4.2 Disipadores térmicos

Cuanto más avanza la electrónica, la necesidad de una mejor disipación de calor es mayor. En la Universidad de Carolina del Norte se ha utilizado una aleación de cobre y grafeno que disipa un 25% más rápido el calor que un bloque de cobre puro, lo que permitiría refrigerar de forma más eficiente cualquier dispositivo ⁹.

3.5.4.3 Tratamientos antibacterianos

Un grupo de investigadores del Instituto de Física Aplicada de Shanghai (China), ha probado desarrollar varias cepas bacterianas sobre el óxido de grafeno y células humanas. El resultado ha sido que sobre el grafeno no pudieron crecer dando la idea de que se puede usar para vendajes, envases alimenticios ⁹...

3.6 Tratamiento de aguas residuales

Las aguas contaminadas residuales a tratar para su consumo tienen diferentes orígenes, como pueden ser zonas urbanas o industriales, por lo que los compuestos que las forman son muy variados. Por ejemplo, el agua que tiene por origen un hogar estará compuesta de residuos alimenticios, detergentes, champú... sin embargo, el agua residual de una industria dependerá del tipo de industria que se esté llevando a cabo, pero su composición será muy diferente a la de un hogar.

Por estas razones, a la hora de volverla apta para el consumo, hay que dividir este proceso en una serie de tratamientos en los cuales se buscan diferentes objetivos:

- Tratamiento primario: prepara el agua, limpiándola de todas aquellas partículas cuyas dimensiones puedan obstruir o dificultar los procesos consecuentes¹⁰. Se realiza mediante un filtrado con mallas o barreras (se llevan consigo material flotante como papel, madera, plásticos...), una eliminación de aceites y grasas (estos compuestos flotan, asique son absorbidos por tubos horizontales con una gran aspiración) y una sedimentación del agua (suele realizarse mediante la propia gravedad en tanques de diferentes tamaños).
- Tratamiento secundario: limpia el agua de aquellas impurezas cuyo tamaño es mucho menor a las que se pueden captar por la decantación y las rejillas, para ello, los sistemas se basan en métodos mecánicos y biológicos combinados¹⁰. Estos sistemas dependen del emplazamiento donde se proyecten, ya que se controlan procesos biológicos y pueden ser perjudicados por agentes externos como el clima. Un ejemplo de tratamiento secundario de aguas es el tratamiento anaeróbico, mediante el cual los organismos catabolizan y asimilan sus alimentos en ausencia de oxígeno, e implícitamente del aire¹¹.
- Tratamiento terciario: tiene como fin eliminar la carga orgánica residual y compuestos contaminantes no eliminados en los tratamientos anteriormente descritos. Suelen ser de naturaleza biológica o físico-química y estos tratamientos eliminan colorantes, disolventes, olores, sabores... Los hay de muchos tipos: intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodesinfección, membranas cerámicas, oxidación avanzada, adsorción ...

3.6.1 Uso del grafeno en el tratamiento de aguas

En la actualidad, cada vez es más necesario idear tecnologías lo más sostenibles posible; es decir, que encuentren un equilibrio entre la economía y respeten la naturaleza.

Una posibilidad a tener en cuenta puede ser la creación de esponjas de grafeno para el tratamiento terciario de aguas residuales. Como ya se ha comentado anteriormente este material procede del grafito y resulta muy barato de conseguir. Gracias a sus ya mencionadas cualidades de ligereza y comportamiento apolar con el agua, posee una gran absorción para un amplio rango de contaminantes disueltos en agua; con lo que podría resultar un material idóneo para este tipo de tratamiento.

Como se ha planteado en los objetivos, el fin de este proyecto consiste en crear una esponja, compuesta por grafeno, capaz de absorber la máxima cantidad de colorante alimenticio disuelto en agua. Y con esto ofrecer una alternativa económica a un tratamiento terciario de aguas residuales.

Si esta esponja es capaz de absorber colorantes alimenticios, también será capaz de absorber ciertos contaminantes. Se ha decidido hacer el proyecto con colorantes alimenticios porque se puede apreciar mejor como a medida que la esponja lo absorbe, el agua pierde color. Todas las muestras realizadas tienen la misma concentración de colorante, para poder sacar conclusiones claras.

Para poder contrastar resultados sobre cómo afecta la cantidad de grafeno en la esponja, se han creado dos muestras con diferentes dispersiones del material. El grafeno se ha creado por el método Hummers que se explicará en el método experimental, y para poder experimentar con el grafeno y dotarle de compactación para que se asemeje a una esponja, se han usado como ligantes el quitosano y el glutaraldehído que se describirán más adelante.

El fenómeno principal a estudiar va a ser la velocidad de absorción de la esponja. Para poder valorarlo, se introducirán las esponjas de grafeno en el agua con colorante y se dejarán en reposo durante un tiempo, durante este tiempo, se realizará un seguimiento fotográfico para valorar como desaparece en mayor o menor medida el colorante del agua.

La absorción es la propiedad de ciertos materiales de fijar en su superficie moléculas extraídas de la fase líquida en la que se encuentran ¹².

Este fenómeno tiene lugar cuando se coloca dicha superficie en contacto con una solución. Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales (Fig 10).

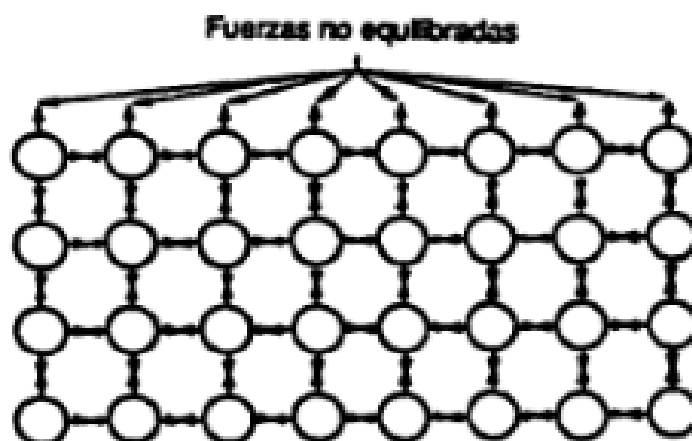


Fig 10. Representación de fuerzas en un sólido.

3.7 Ligantes del grafeno

Debido a la dificultad de la creación de una esponja mecánicamente estable constituida totalmente por grafeno, se ha decidido infiltrar otros compuestos a modo de ligantes, para dotar a la esponja de estabilidad. Esta decisión ha sido tomada por la realización de una primera muestra, compuesta únicamente por grafeno disperso al 1% del volumen, que resultó carecer de compactación y no pudo ser manejable.

3.7.1 Quitosano

El quitosano y la quitina en los últimos tiempos se han empleado en cantidad de aplicaciones en campos como la industria alimentaria y en la biotecnología¹³.

La adición de este polímero es necesaria para dotar de estabilidad mecánica las láminas de grafeno, es decir, para crear una esponja mecánicamente estable.

Se trata de un material biodegradable y biocompatible y con un pequeño nivel de toxicidad¹³. No soluble en agua pero soluble en un medio ácido, depende de su grado de desacetilación y del pH del medio.

La fórmula química del quitosano es CHI y fue descubierto por Rouget en 1859¹⁴.

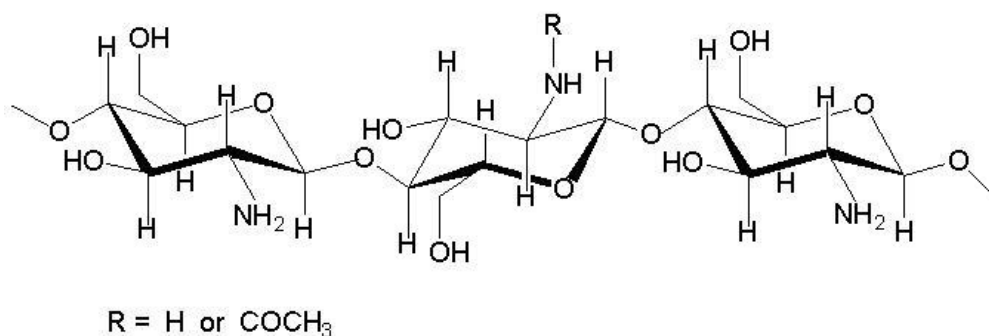


Figura 11. Cadena de quitosanos.

3.7.2 Glutaraldehído

También llamado dialdehído glutárico, glutaralum, pentanodial. Es un compuesto químico de la familia de los aldehídos; es decir, es un compuesto orgánico con un grupo funcional –CHO. Su fórmula semidesarrollada es C₅H₈O₂¹⁵.

Es necesario infiltrar este compuesto con el quitosano y grafeno ya que le otorga resistencia mecánica a ser sumergido en el agua.

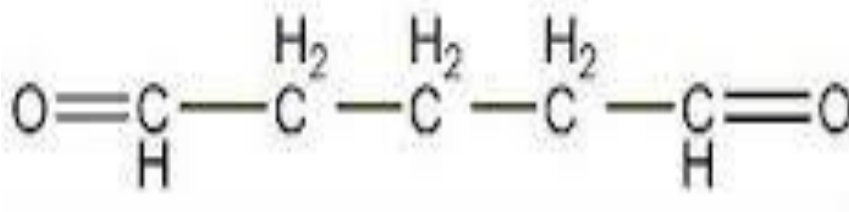


Figura 12. Fórmula química del glutaraldehído.

Una de las características principales de los aldehídos es que se comportan como agentes reductores; es decir, ceden electrones a un agente oxidante ¹⁵. Están en gran cantidad de productos de la vida diaria y se emplean en la fabricación de resinas, plásticos, solventes...

3.8 Colorantes

Como ya se ha explicado anteriormente, en el transcurso del método experimental, se van a usar colorantes alimenticios disueltos en agua. Esta decisión se toma porque resulta más fácil apreciar la absorción de la esponja, debido a que el agua pierde el color inicial de manera gradual

3.8.1 Azul de bromofenol

Compuesto orgánico cuya fórmula química es $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$ ¹⁶. Es un compuesto muy utilizado como indicador de pH. No disuelto en agua presenta un aspecto de polvo cristalino. Su color en disolución es muy sensible a la concentración del mismo.

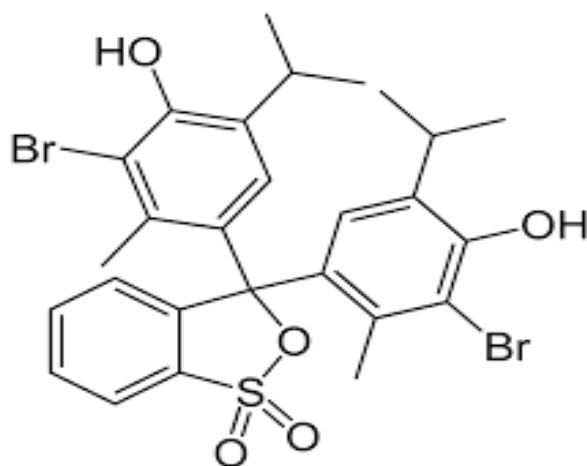


Figura 13. Estructura de azul de bromofenol.

3.8.2 Rojo de cresol

Es un indicador orgánico usado como indicador de pH. No disuelto en agua su aspecto es de polvo rojo marrón cuya fórmula molecular es $C_{21}H_{18}O_5S$ ¹⁷.

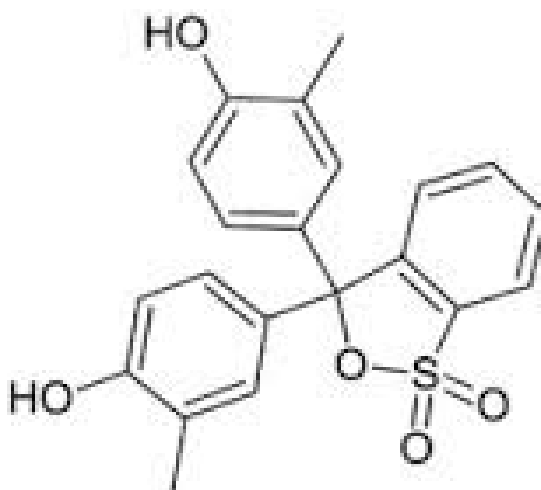


Figura 14. Estructura de rojo de cresol.

3.8.3 Naranja de xilenol y violeta de pirocatecol

Estos compuestos son reactivos de laboratorio cuyas fórmulas químicas son $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ ¹⁸ para el naranja de xilenol y $C_{19}H_{14}O_7S$ ¹⁹ para el violeta de pirocatecol. Son colorantes orgánicos usados como indicadores de complexometría; es decir, son compuestos que forman con los metales complejos estables de diferentes coloraciones.

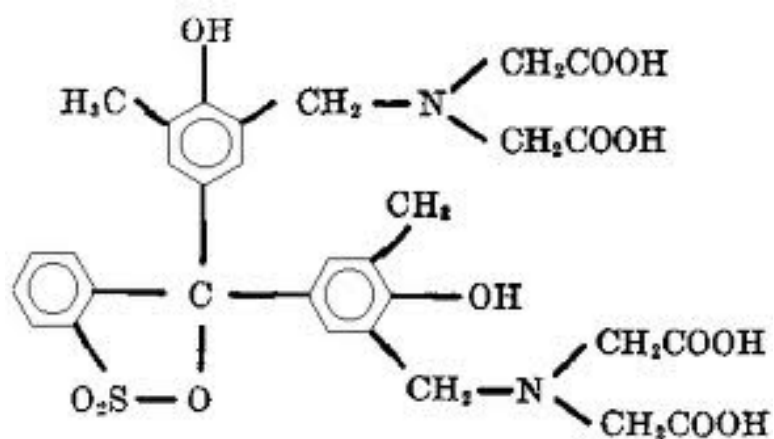


Figura 15. Estructura química de la violeta de pirocatecol

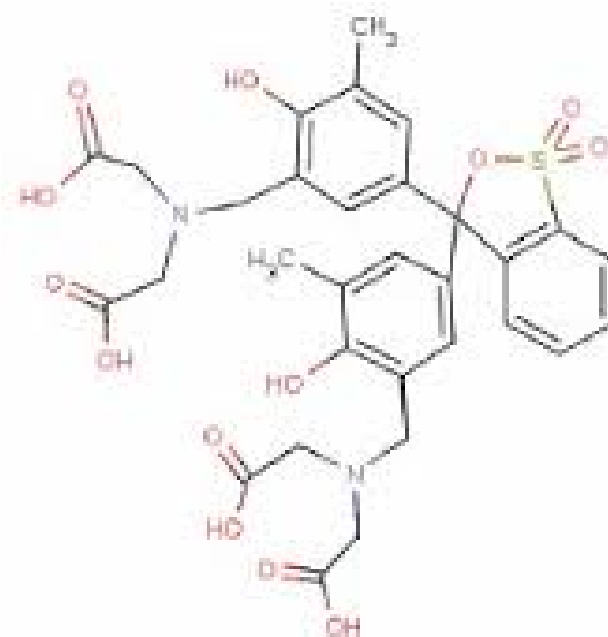


Figura 16. Estructura química de naranja de xilenol.

5. Método experimental

5.1 Procedimiento experimental

El trabajo a realizar en laboratorio tiene como objetivo conseguir un material lo más parecido a una esponja, fabricado básicamente con grafeno en dispersión. Los pasos a seguir han sido:

1. Pre-oxidación del grafito.
2. Oxidación del grafito.
3. Limpieza de la mezcla.
4. Secado de la muestra.
5. Dispersión del grafeno.
6. Infiltración de glutaraldehído.
7. Preparación del agua residual con colorante.

5.1.1 Materiales de partida

En este proyecto los materiales de partida serán:

- 2.04 gr de grafito.
- 1.011 gr de nitrato de sodio (NaNO_3).
- 45 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- 5,5 gr de permanganato potásico (KMnO_4).
- 0,1 gr de quitosano en cada esponja.
- 10 ml de glutaraldehído por cada esponja.
- 2 viales de 10^{-5} moles/litro de concentración de azul de bromofenol disuelto en agua.
- 2 viales de 10^{-5} moles/litro de concentración de rojo de cresol disuelto en agua.
- 2 viales de 10^{-5} moles/litro de concentración de naranja de xilenol disuelto en agua.
- 2 viales de 10^{-5} moles/litro de concentración de violeta de pirocatecol disuelto en agua.

5.1.2 Pre-oxidación del grafito

El objetivo de este primer paso es disolver el grafito para poder ser oxidado totalmente. El fin de usar un ácido concentrado como el H_2SO_4 , se debe a que la introducción de éstos forma grupos funcionales sp^3 , que aumenta la distancia entre las capas de grafito.

El procedimiento seguido es:

- 1- Se prepara un matraz de tres bocas en agitación y en baño frío.
- 2- En el orden que se indica, introducimos los siguientes materiales en el matraz:
2,04 gramos de grafito, 45 ml de H_2SO_4 y 1,011 gr de NaNO_3 .
- 3- Con la mezcla hecha, se deja en agitación y en baño frío durante 1 hora.

5.1.3 Oxidación del grafito

Aquí se terminará por oxidar totalmente el grafito, al añadir a la mezcla KMnO_4 a una temperatura controlada. Se utilizará el mismo matraz de tres bocas empleado en el paso anterior.

El procedimiento seguido es:

- 1- Se añade KMnO_4 , en agitación y en baño frío, dentro del matraz de tres bocas.
- 2- Acto seguido, se aumenta la temperatura hasta los 30°C .
- 3- Se deja en agitación durante 2 horas dentro de matraz de tres bocas.
- 4- Para terminar este paso, añadimos 90 ml de agua gota a gota en el matraz para cortar la reacción.

5.1.4 Limpieza de la mezcla

Una vez se llega al punto anterior, es necesario eliminar de la muestra todos los compuestos utilizados para oxidar el grafito, es decir, el NaNO_3 , H_2SO_4 y el KMnO_4 .

Para limpiar la mezcla los pasos a seguir son:

- 1- Se divide la muestra en seis partes iguales, introducimos cada una en un vial. Esto es debido a que la centrifugadora empleada sólo puede centrifugar 6 muestras a la vez.
- 2- Se rellena cada una de las 6 muestras hasta un mismo nivel con agua destilada, próximo al tope del vial que contiene la muestra.
- 3- Se introducen las 6 muestras en la centrifugadora a 4000 revoluciones por minuto durante aproximadamente 45 minutos.
- 4- Una vez centrifugada la muestra, el vial contiene grafeno decantado en el fondo, y el resto es el sobrenadante. Se analiza el sobrenadante con cinta indicadora de pH.
- 5- Si la cinta indicadora no marca un pH de 6, la muestra no está limpia. Hay que rellenar el vial con agua otra vez y repetir el procedimiento hasta que el pH ronde el 6. En este proyecto se repitió este procedimiento seis veces, hasta que la cinta indicadora de pH marcó 6 (Figura 17).



Figura 17. Cinta indicadora de pH con sus respectivos colores para los diferentes índices.

5.1.5 Secado de la muestra

Una vez limpia la muestra, ésta presenta un aspecto de gel, es decir, tenemos grafeno y agua en disolución. Esta limpiado el material para oxidar el grafito, pero no está eliminado todo el agua.

Entendemos por secado la eliminación de agua de un material. En este proyecto se procede a secar empleando una liofilizadora como se describe a continuación, debido a que este aparato baja la presión hasta sublimar el hielo que se encuentra entre el grafeno, así no se daña la estructura y se consigue eliminar el agua de la mezcla.

El método empleado es:

- 1- Se congelan las muestras introduciéndolas en nitrógeno líquido, ya que así el agua alcanza rápidamente una temperatura en la cual forma hielo.
- 2- Se introduce la muestra en la liofilizadora. Este aparato baja la presión hasta 0,1 bar, en este punto el agua sublima y pasa de un estado sólido como es el hielo a un estado de gas, sin perjudicar ni arrastrar grafeno en el proceso.

5.1.6 Dispersión del grafeno

A estas alturas, el compuesto de los viales es grafeno puro. Ahora se procede a su dispersión, es decir, se tratará de separar todo lo que se puedan sus capas, para mejorar propiedades como la adsorción.

Para llevar a cabo este paso, utilizaremos ácido acético con el fin de separar mejor las láminas de grafeno, del mismo modo que se usó H_2SO_4 en la pre-oxidación. Y se dispersará con agua destilada.

La adición del quitosano se fundamenta en que se realizó una primera dispersión de únicamente grafeno al 1% y resultó no ser mecánicamente estable. Así que el quitosano es usado a modo de ligante, es decir, es el encargado de compactar las láminas de grafeno para obtener un material mecánicamente estable.

Se prepararon dos dispersiones de grafeno al 1% y 2%.

Los pasos a seguir son:

- 1- En un mismo vial, se introducen 10 ml de agua, 0,1 ml de ácido acético y para cada respectiva dispersión 0,1 g de grafeno y 0,2 g de grafeno (1% y 2%).
- 2- Se introduce cada vial en dispersión en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Esto se hace para que las moléculas de grafeno queden perfectamente dispersas.
- 3- Ahora se introduce el ligante, 0,1 g de quitosano (1%) en cada muestra, con un imán en un mezclador durante 24 horas. Esto hará más homogénea la mezcla.
- 4- Una vez esté la mezcla homogénea, hay que separar de nuevo el agua y el ácido acético del grafeno. Para esto se emplea la liofilizadora, para que al bajar la presión, el agua sublima sin dañar la dispersión conseguida (pase de hielo a vapor sin arrastrar grafeno en el cambio de fase); de este modo se consigue la deseada estructura porosa.

5.1.7 Infiltración del glutaraldehído

En este punto, ya tenemos conseguidas las esponjas de grafeno al 1% y 2%. Con estas esponjas se ensayó y resultó que se deshacían en el agua; así que se decidió infiltrarle otro tipo de ligante para mejorar estas prestaciones: el glutaraldehído.

Por infiltración se conoce como: introducción suave de un líquido entre los poros de un sólido²⁰. El caso que nos ocupa el líquido es el glutaraldehído y el sólido en el que se infiltra es la esponja de grafeno.

En este caso la infiltración se realizará por condensado del glutaraldehído en la esponja. Se colocará un vial de glutaraldehído sin tapón, y seguido encima otro vial con grafeno abierto por ambos lados. De esta manera se calentará por contacto el vial inferior hasta evaporarse el líquido y ascender por el grafeno situado arriba, donde condensará y quedará infiltrado. Esta disposición se explica en la figura 18.

El punto de ebullición a la presión ambiente de 1 atmósfera para el glutaraldehído es de 187°C.

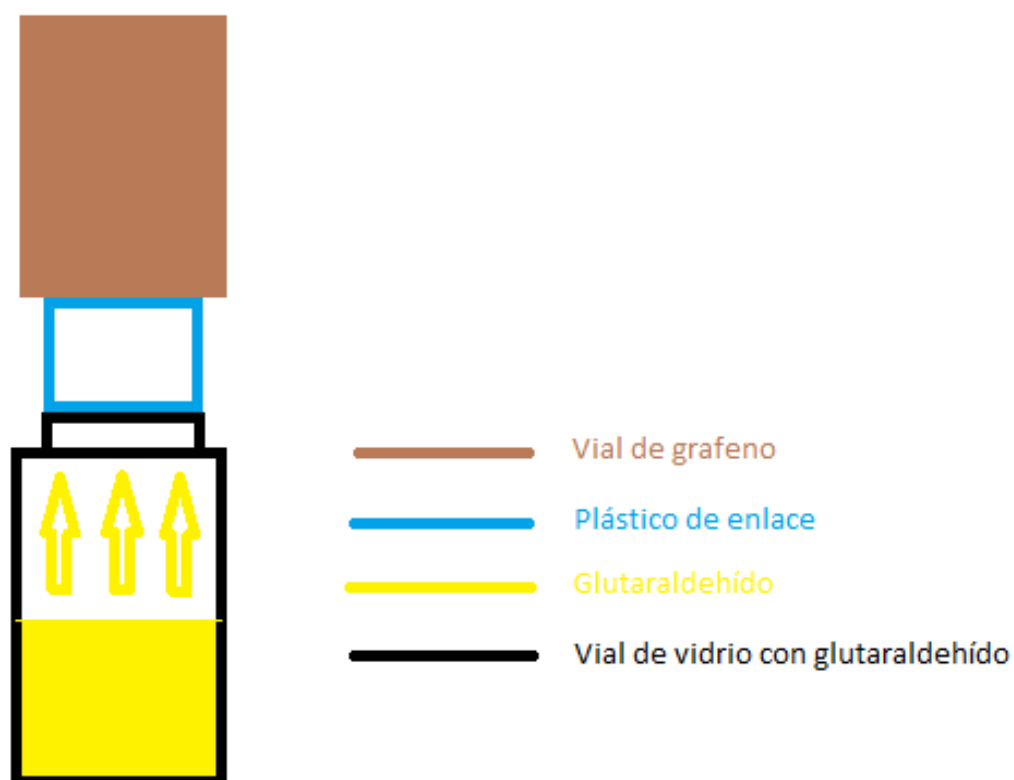


Figura 18. Disposición de los viales para su infiltración.

Los pasos a seguir son:

- 1- Se colocan los viales como en la figura 18.
- 2- Se calienta la base poco a poco para evaporar lentamente el líquido.
- 3- El vapor generado ascenderá atravesando el vial superior y condensando parte de él en el grafeno.
- 4- Una vez evaporado el líquido, se deja la esponja 48 horas al aire libre para el secado del líquido infiltrado.

Una vez aquí, ya tenemos las esponjas preparadas para ser utilizadas.

5.1.8 Preparación del agua con colorante.

Una vez preparadas las esponjas, procedemos a preparar el agua con colorante alimenticio. Esto se hace para poder apreciar mejor la progresiva absorción de la esponja. Se preparan dos viales de cada colorante en la misma concentración, 10^{-5} moles/litro, para poder comparar los efectos de cada dispersión.

Con la concentración anteriormente descrita, se preparan dos viales con cada uno de los siguientes colorantes: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. La razón de preparar dos viales de cada colorante, es porque en el experimento se utilizarán esponjas de diferente dispersión para cada vial del mismo colorante.

5.2 Caracterización de las muestras

5.2.1 Microscopía electrónica (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite visualizar un área de la superficie de un material sólido para poder caracterizarlo. La manera que tiene de hacerlo es mandar un haz de electrones al área seleccionada de la muestra, y analizar la información generada por su interacción.

Gracias a esta técnica podemos apreciar las diferencias estructurales entre las diferentes dispersiones realizadas con el grafeno (1% y 2%).

El equipo usado en el laboratorio fue un microscopio Phillips XL30 (figura 19), trabajando a 15 kV y se muestran diferentes aumentos



Figura 19. Microscopio Phillips XL30.

5.2.1.1 Requisitos para realizar una prueba SEM

Para un correcto empleo del microscopio será necesario lo siguiente ²¹:

- La sala debe estar libre de campos eléctricos y magnéticos.
- El suelo debe estar libre de vibraciones.
- La muestra a caracterizar no debe tener ningún tipo de líquido.
- El material debe ser conductor; en caso contrario, se puede recubrir superficialmente (sin tapar la superficie a caracterizar) por otro material conductor, se suele utilizar oro para evitar que el material se funda al absorber electrones. En el caso del proyecto no fue necesario recubrir la muestra, dado que se trata de grafeno, un material conductor como ya se ha explicado.

6. Resultados

6.1 Resultados de los ensayos

6.1.1 Introducción de las esponjas

El procedimiento a seguir ha sido la inmersión de las esponjas en los viajes preparados con agua y colorante en disolución. En las fotos podemos apreciar como a medida que transcurre el tiempo, el agua se aclara debido a la adsorción de la esponja.

El volumen de esponja introducido en cada vial es el mismo, lo que difiere es la cantidad de grafeno utilizado en las dispersiones.

Los colorantes, de izquierda a derecha, usados a modo de contaminante en las fotos siguientes son: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. En la figura 20 se muestra un seguimiento del experimento las primeras 72 horas con la esponja de grafeno en dispersión al 1%. La esponja de grafeno es el material oscuro que se encuentra dentro del vial.



Figura 20. Seguimiento del experimento las primeras 72 horas con la esponja con 2% de grafeno, viales de izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Día cero, viales con esponjas con 1% de grafeno (izquierda, arriba). Después de 24 horas, viales con esponjas con 1% de grafeno (derecha, arriba). Después de 48 horas, viales con esponjas con 1% de grafeno (izquierda, abajo). Después de 72 horas, viales con esponjas con 1% de grafeno (derecha, abajo).

Vemos como, efectivamente, la esponja de grafeno elimina el color del agua; es decir, absorbe el contaminante. En las figuras anteriores se muestra la evolución del experimento durante las primeras 72 horas, para poder apreciar la velocidad de absorción en cada uno de los colorantes, y poder comparar dicha velocidad con la dispersión de la esponja al 2%.

A continuación se muestra la evolución del experimento al cabo de 7 días (Figura 21):

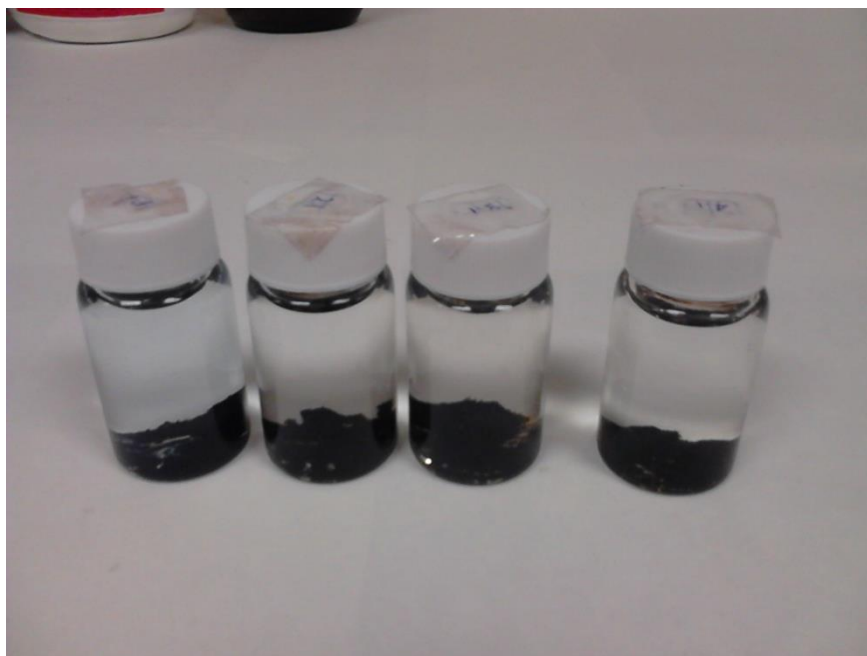


Figura 21. Viales con esponjas con 1% de grafeno al cabo de 7 días de reposo. De izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol.

Efectivamente, se puede apreciar cómo la esponja ha eliminado en su totalidad el colorante del agua. Es decir, funciona.

Como se ha explicado anteriormente, para poder comparar velocidades de absorción, se repite el mismo procedimiento, pero ahora el grafeno está disperso al 2%.

Los colorantes, de izquierda a derecha, usados a modo de contaminante, en las fotos siguientes son: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. En la figura 22 se muestra la evolución del experimento las primeras 72 horas con la esponja de grafeno en dispersión al 2%. La esponja de grafeno es el material oscuro que se encuentra dentro del vial.



Figura 22. Seguimiento del experimento las primeras 72 horas con la esponja con 2% de grafeno, viales de izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Día cero, viales con esponjas con 2% de grafeno (izquierda, arriba). Después de 24 horas, viales con esponjas con 2% de grafeno (derecha, arriba). Después de 48 horas, viales con esponjas con 2% de grafeno (izquierda, abajo). Después de 72 horas, viales con esponjas con 2% de grafeno (derecha, abajo).

Vemos como, efectivamente, en este caso también la esponja de grafeno elimina el color del agua; es decir, absorbe el contaminante. Más adelante se compararán velocidades de absorción entre las dos dispersiones empleadas.

A continuación se muestra la evolución del experimento al cabo de 7 días (Figura 23):



Figura 23. Viales con esponjas con 2% de grafeno al cabo de 7 días de reposo. De izquierda a derecha: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol.

Se puede apreciar cómo en este caso, la esponja también ha eliminado totalmente el colorante del agua.

6.1.4 Microscopía SEM

Con esta técnica visualizamos las diferencias estructurales de las dispersiones al 1% y 2%.

A continuación se mostrarán las superficies de la esponja de grafeno, en dispersión al 1%, con diferentes aumentos. Los aumentos son: 150, 250 y 1000.

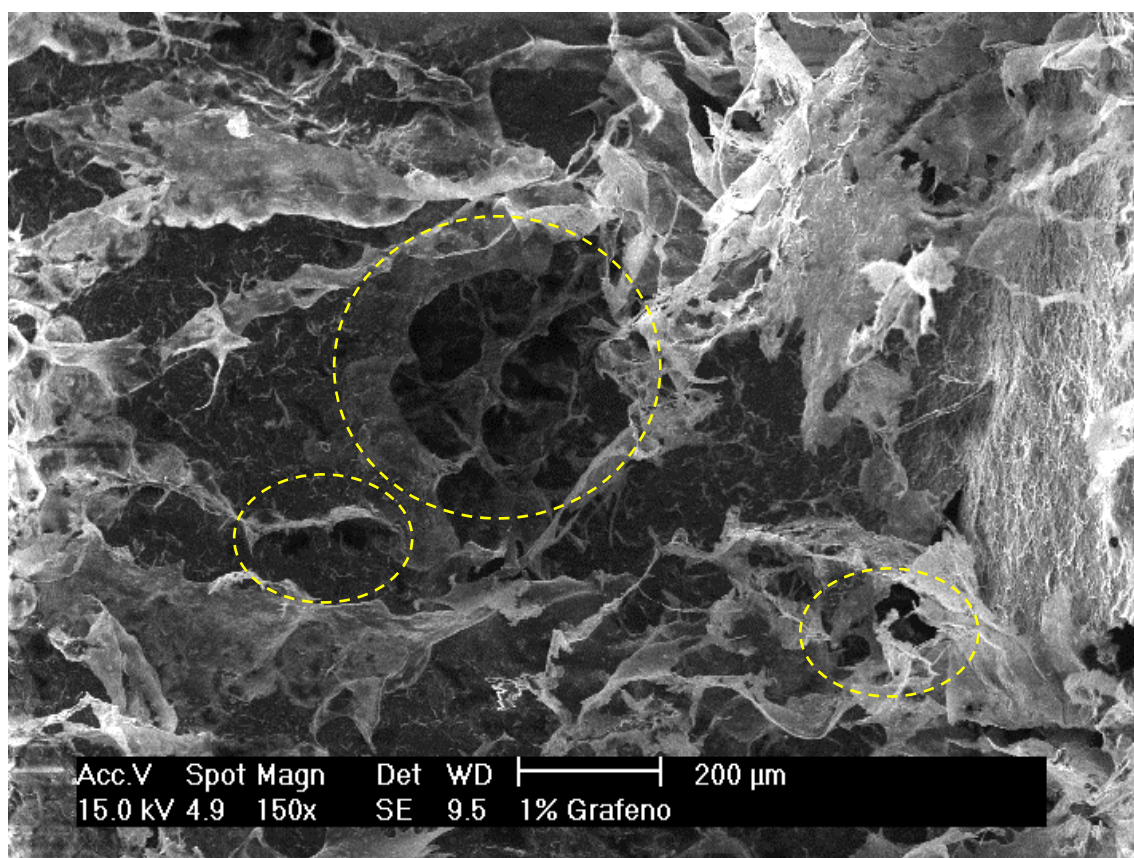


Figura 24. Superficie de la esponja de grafeno con 150 aumentos.

Se pueden apreciar en los círculos discontinuos amarillos de la imagen los poros formados por la dispersión del grafeno. En la parte inferior de la figura 24 aparece una escala, si comparamos los poros con la escala, podemos calcular el diámetro que tienen; tienen diferentes longitudes, van aproximadamente de los 30 μm a los 200 μm .

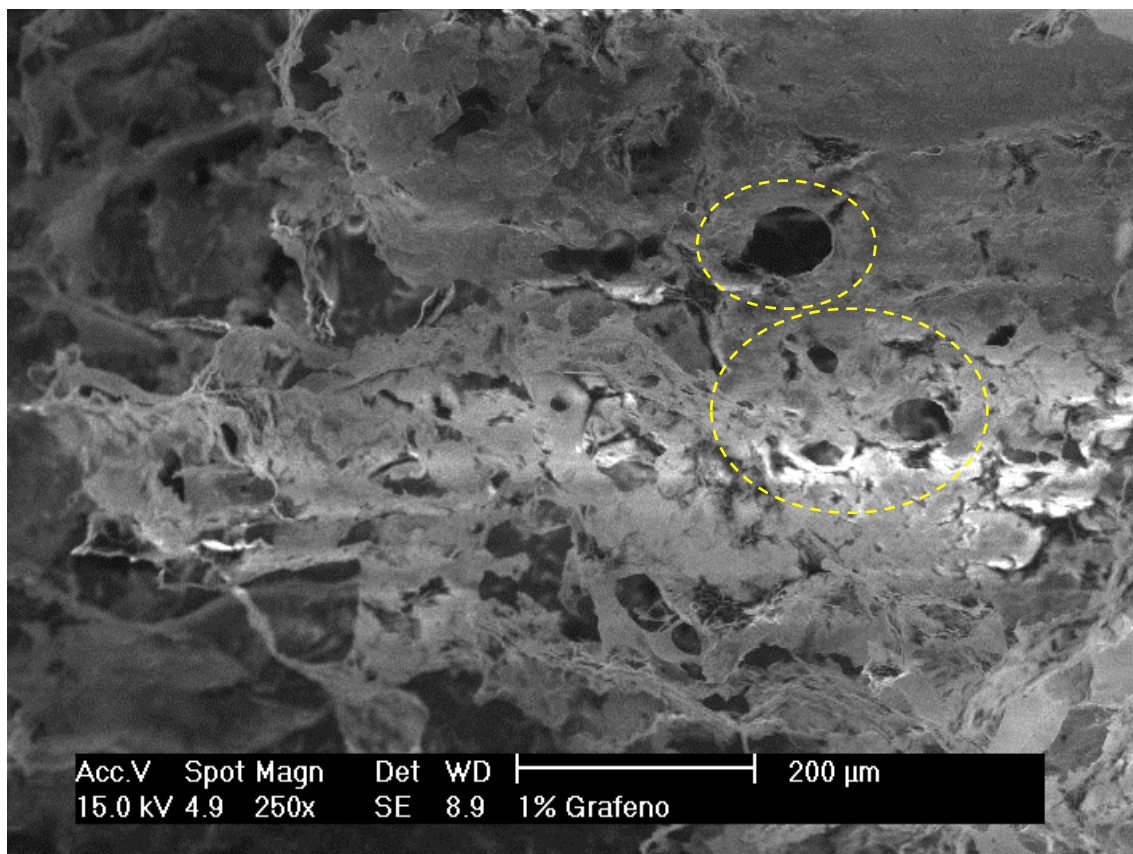


Figura 25. Superficie de la esponja de grafeno con 250 aumentos.

En la figura 25 se han fotografiado otros poros para ser visualizados más de cerca, estos rondan los diámetros ya mencionados anteriormente para la figura 24.

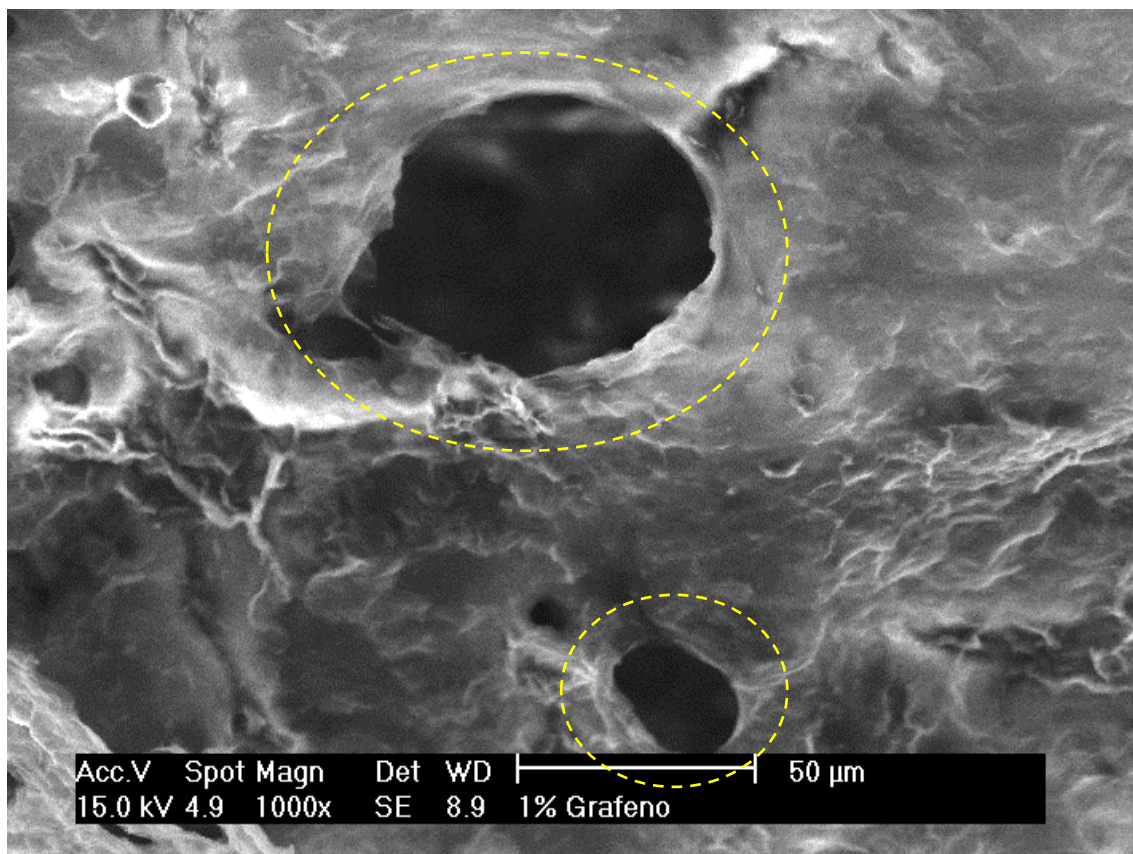


Figura 26. Superficie de la esponja de grafeno con 1000 aumentos.

En la figura 26 se ve con detalle un par de poros señalados por los círculos discontinuos. Rondan los 70 μm y los 30 μm de diámetro.

A continuación se mostrarán las superficies de la esponja de grafeno, en dispersión al 2%, con diferentes aumentos. Los aumentos son: 150, 250 y 1000.

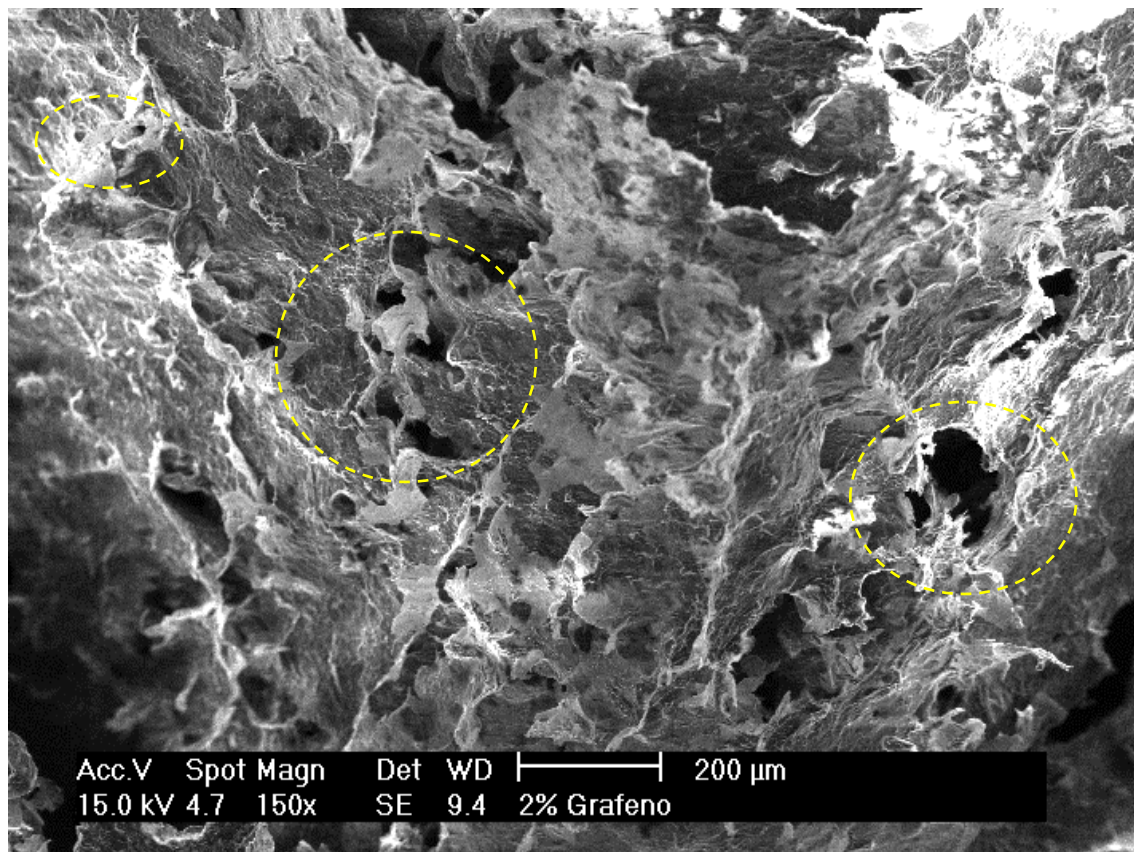


Figura 27. Superficie de la esponja de grafeno con 150 aumentos.

Se puede apreciar como el tamaño de los poros disminuye debido al incremento del volumen del grafeno, hay más grafeno en el mismo espacio. El diámetro de los poros señalados en la figura 27 por los círculos con línea discontinua amarilla, tienen diferentes tamaños, van aproximadamente desde los 10 μm hasta los 100 μm (escala de la parte inferior de la figura 27); se ve cómo hay menos espacio libre en el mismo área de superficie por aumentar la cantidad de grafeno (comparar con la figura 30)

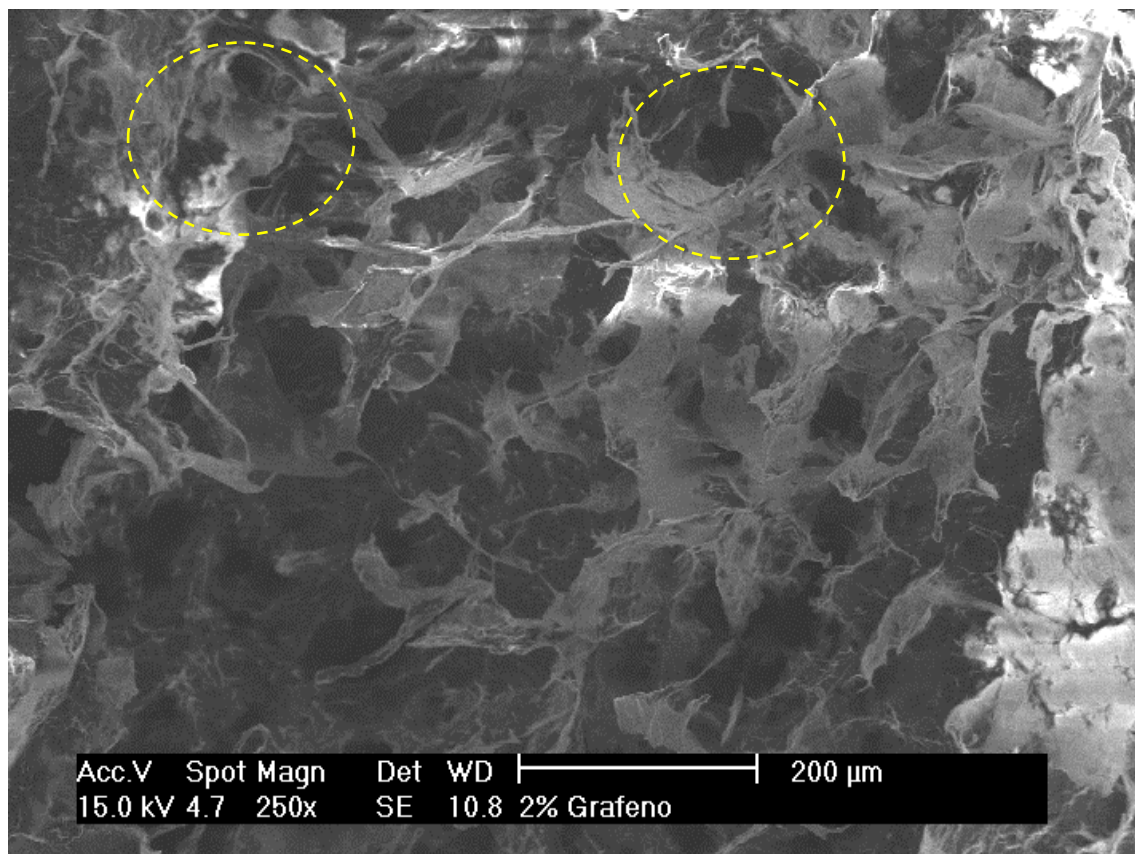


Figura 28. Superficie de la esponja de grafeno con 250 aumentos.

En la figura 28 se han fotografiado otros poros para ser visualizados más de cerca, estos rondan los diámetros ya mencionados anteriormente.

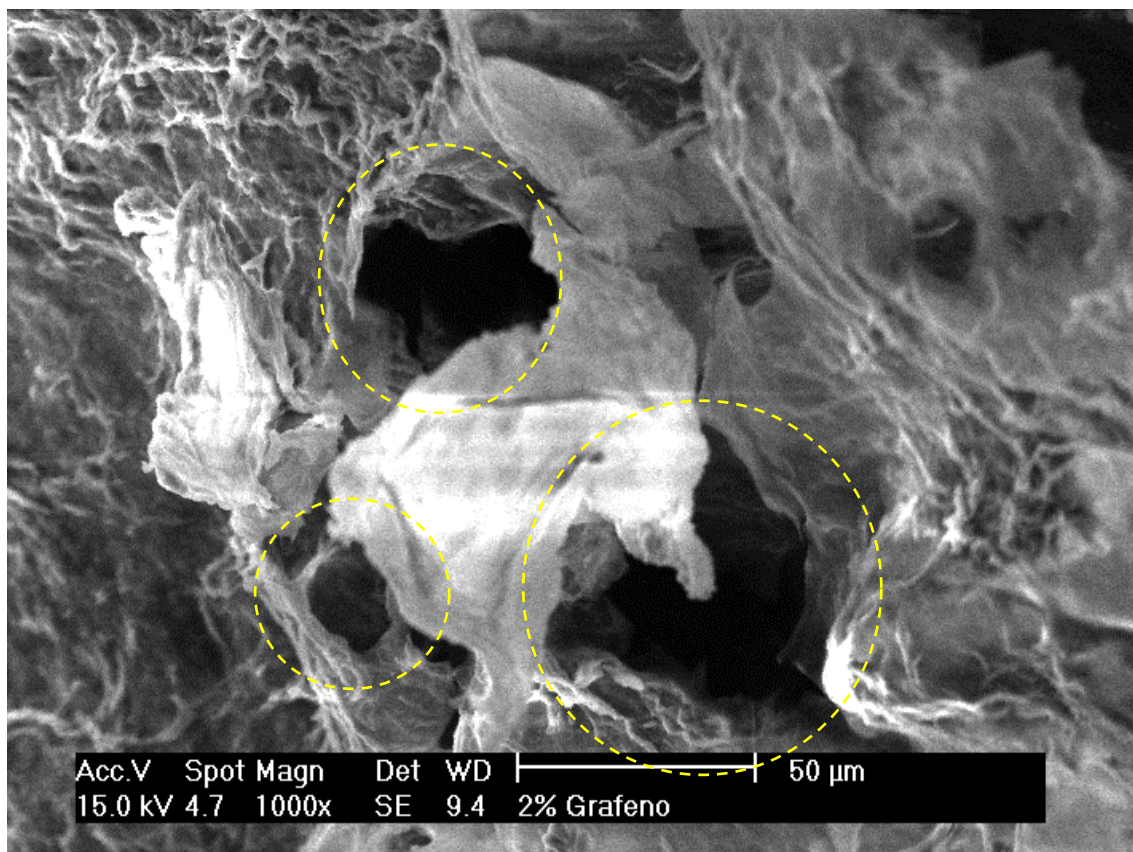


Figura 29. Superficie de la esponja de grafeno con 1000 aumentos.

En la figura 29 se han fotografiado otros poros para ser visualizados con detalle, se puede apreciar cómo estos son más pequeños que los formados con grafeno en dispersión al 1%.

6.2 Comparativa de resultados

6.2.1 Dispersión v.s. adsorción de la esponja.

Para poder comparar estas dos características de la esponja, se pueden comparar los viales con diferentes dispersiones transcurrido el mismo tiempo (figuras 30, 31, 32).



Figura 30. Comparativa de viales transcurridas 24 horas, de izquierda a derecha, viales con: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Esponjas con 1% de grafeno (arriba), 2% de grafeno (abajo).

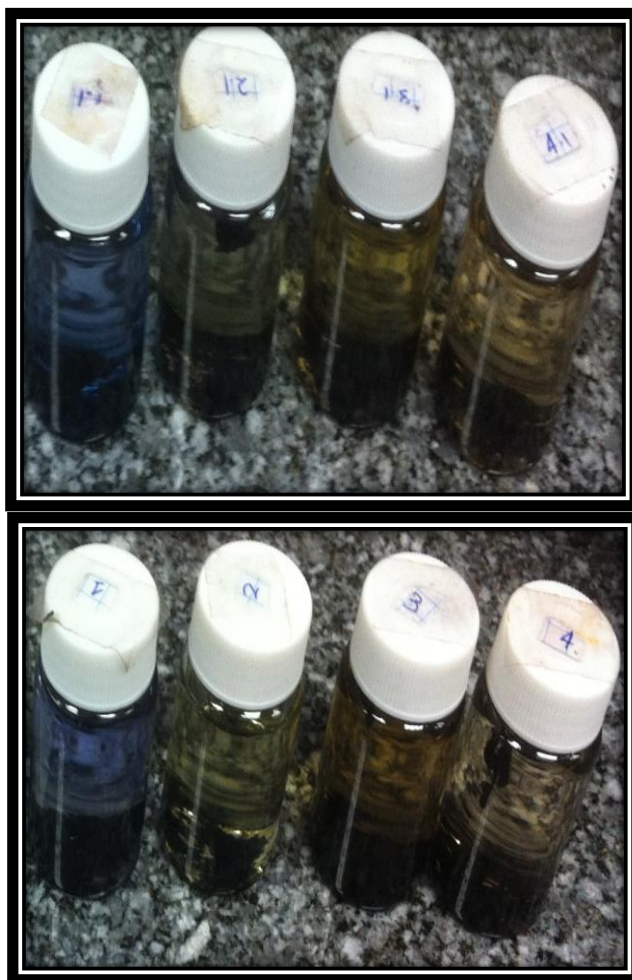


Figura 31. Comparativa de viales transcurridas 48 horas, de izquierda a derecha, viales con: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Esponjas con 1% de grafeno (arriba), 2% de grafeno (abajo).



Figura 32. Comparativa de viales transcurridas 72 horas, de izquierda a derecha, viales con: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Esponjas con 1% de grafeno (arriba), 2% de grafeno (abajo).

Se observa como los viales con la esponja de grafeno en dispersión al 2% absorben más rápido el colorante, donde mejor se puede apreciar esto es en la figura 30, al cabo de 24 horas.

También se puede valorar en todas las figuras 30, 31 y 32, como el azul de bromofenol (vial de la izquierda) y violeta de pirocatecol (vial del centro-derecha) son los colorantes que más se resisten a ser absorbidos. Hay que recordar que se ha empleado la misma cantidad de esponja en todos los viales.

Los colorantes rojo de cresol (vial de centro-izquierda) y naranja de xilenol (vial de la derecha) prácticamente quedan eliminados al cabo de 72 horas.

El motivo por el cual una esponja con grafeno en dispersión al 2%, es capaz de absorber el colorante de manera más rápida, es debido a la cantidad de material

hidrófobo empleado. Una mayor cantidad de grafeno, implica más material hidrófobo en un mismo volumen; el agua será mejor repelida y se podrá sorber más contaminante.

En la figura 33, al cabo de 7 días, se puede apreciar cómo todas las esponjas acaban absorbiendo el colorante.



Figura 33. Todos los viales empleados en la fase experimental. Los cuatro de la izquierda son los viales con azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol, éstos viales contienen esponjas de grafeno disperso al 1%. Los cuatro de la derecha son los viales con azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol, éstos viales contienen esponjas de grafeno disperso al 2%.

7. Conclusiones

Se ha fabricado una esponja de grafeno de un modo económico, fiable, respetuoso con el medio ambiente y capaz de absorber colorantes alimenticios disueltos en agua.

Las esponjas creadas únicamente con grafeno no eran mecánicamente estables. El empleo de quitosano como ligante de las láminas de grafeno proporciona estabilidad mecánica a las esponjas. Ésta estabilidad mecánica se perdió al introducir las esponjas en agua, la infiltración de glutaraldehído para entrecruzar el quitosano, dota a la esponja la estabilidad mecánica necesaria para poder ser sumergida en agua.

Llegados a este punto, la esponja ya estaba preparada para realizar el experimento. Los colorantes alimenticios disueltos en agua empleados fueron: azul de bromofenol, rojo de cresol, naranja de xilenol y violeta de pirocatecol. Éstos compuestos han sido absorbidos en ambos casos, tanto con la dispersión de grafeno al 1%, como en la dispersión al 2%. Por este motivo, se puede concluir que la esponja creada también sería capaz de absorber contaminante del agua.

Tras sumergir las dos esponjas en agua, se realizó un seguimiento fotográfico de la absorción durante las primeras 72 horas. En este seguimiento, nos fijamos en que la velocidad de absorción no era la misma; sino que la esponja creada con una dispersión al 2% de grafeno absorbía más rápido el colorante. Por esta razón, podemos concluir que la velocidad de absorción de las esponjas, depende de la cantidad de grafeno que se haya empleado para fabricarla; a más material hidrófobo empleado, mejor absorberá sustancias diferentes al agua.

8. Trabajos futuros

El presente proyecto es un buen inicio para conseguir los objetivos planteados. Hemos visto un método económico de tratamiento terciario de aguas.

Este proyecto podría continuar en la aplicación de estas esponjas para eliminar eficazmente un cierto tipo de contaminante en un tiempo determinado. Esto sería posible estudiando la velocidad de absorción; es decir, estudiando con qué dispersión de grafeno se elimina totalmente el contaminante en el tiempo que se desea.

Una idea que podría llevarse a cabo es, dado a la gran capacidad de absorción que presentan estas esponjas, introducirlas en acumuladores de ACS (agua caliente sanitaria) de los hogares, como último trato al agua en el momento antes del consumo, para una mayor seguridad del agua en buen estado.

Como ya hemos comentado anteriormente, el grafeno es un material en el que ya se han realizado estudios como tratamiento antibacteriano con buenos resultados. Se podría estudiar la infiltración de las esponjas con algún compuesto bactericida; para que, además de absorber ciertos contaminantes, en el caso de haber bacterias, fuesen eliminadas.

9. Referencias

- 1 "The Nobel Prize in Physics 2010". Nobelprize.org
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
- 2 Carmen Alcolea Sánchez. *"Obtención de grafeno mediante métodos químicos de exfoliación"*. Proyecto de Fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI). 2013. Capítulo 3.1. (pag 19-21)
- 3 Marie-France Mathias. *"Synthesis and functionalation of graphene for power electronic applications"*. Proyecto de Fin de Carrera. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Barcelona. Julio 2012. Pag 13-15.
- 4 Andrés Castro-Beltrán. *"Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito"*. Revista "Ingenierías". Julio-Septiembre 2011, Vol. XIV, No. 52. Centro de nanociencias y tecnología. Pag
- 5 Borja Berlanga de la Mata. *"Uso de la tecnología CVD (Chemical Vapor Deposition) en la obtención de nanoestructuras de compuestos de carbono"*. Proyecto de Fin de Carrera. Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI). 2012.
- 6 Servicio de microscopía electrónica. *Textos*. UPV. [en línea]
<http://www.upv.es/entidades/SME/info/751792normalc.html>
- 7 Pablo Jiménez Manero. *"Materiales nanoestructurados basados en polianilina, nanotubos de carbono y grafeno"*. Tesis doctoral. Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC). 2011.
- 8 Periódico "El País". *"Llega el "chip" de Grafeno"*. Jueves, 30 de abril de 2009
- 9 Ministerio de Defensa. *"Propiedades y aplicaciones del grafeno"*. Monografías del SOPT No 12. 2013. Pag 17-39.
- 10 Rodie B. Edward y Hardenberg. *"Ingeniería sanitaria"* Ed. Continental S.A. de C.V. México D.F. 1987. "Tratamiento de aguas Residuales" Capítulo IV.

- 11 Álvaro Salgado Ramírez. *“Aplicación de digestores anaeróbicos dentro de un sistema de tratamiento y rehúso del estiércol y aguas residuales como estrategia de ecodesarrollo en granjas intensivas porcicola”*. Trabajo de fin de Carrera. Escuela Superior de Medicina y Veterinaria. 1991.
- 12 Real Academia Española (RAE).
- 13 K. Okuyama, K. Noguchi, M. Kanenari, T. Egawa, K. Osawa, K. Ogawa. *“Structural diversity of chitosan and its complexes”* Carbohydr Polym 41(3) (2000) 237-247.
- 14 M. C. Rouget. *“Des substances amylacées dans les tissus des animaux, spécialement des Articulés (chitine)”* Comp Rend 1859 48:792-795.
- 15 M. G. Rossell Farrás. *“Prevención de la exposición de glutaraldehído en Hospitales”*. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. 1999.
http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/501a600/ntp_506.pdf
- 16 Empresa “WINKLER”. *“Ficha de Seguridad Química del azul de bromofenol”*. 2007.
<http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/Azul%20de%20Bromofenol.pdf>
- 17 Empresa “WINKLER”. *“Ficha de Seguridad Química del rojo de Cresol”*. 2007.
<http://ssfe.itorizaba.edu.mx/ntec13/webext/secure/hoja/GUSTAVO%20A%20COMPLETO/MSDS%20ROJO%20DE%20CRESOL%20GA.pdf>
- 18 Empresa “Reactivos Química Meyes”. *“Hoja de Datos de Seguridad de naranja de Xilenol”*. 2007.
http://reactivosmeyer.com.mx/pdf/reactivos/hds_1780.pdf
- 19 Empresa “Research AG”. *“Identificación del producto químico violeta de pirocatecol”*. 2006.



<http://research-ag.com/hojasdeseguridad/7426.pdf>

- 20 Real Academia Española (RAE)
- 21 Peralta Padilla, David. *Preparación de muestras para SEM*. Fac. de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Octubre de 2007.